

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-241130

(43)Date of publication of application : 28.08.2002

(51)Int.Cl.

C01G 23/053  
B01J 35/02  
B01J 37/02

(21)Application number : 2001-033319

(71)Applicant : JAPAN ATOM ENERGY RES INST

(22)Date of filing : 09.02.2001

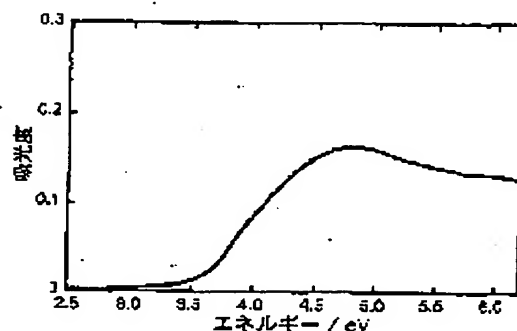
(72)Inventor : YAMAKI TETSUYA  
MIYASHITA ATSUMI  
SHINOHARA TATSUJI  
ASAI KEISUKE

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING TITANIUM DIOXIDE ULTRATHIN FILM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a TiO<sub>2</sub> ultrathin film from a titanic acid-organic layered hybrid thin film by which TiO<sub>2</sub> useful as a pigment, an additive for a coating material, cosmetics, a resin such as nylon, white paper and a photofunctional material such as a photocatalyst can be manufactured as an ultrathin film whose thickness is controlled to a nanometer to subnanometer level.

**SOLUTION:** A titanic acid sheet and organic ammonium molecules are made to form a complex on the surface of water, a titanic acid-organic layered hybrid thin film is formed on a hydrophobic substrate in a monolayer or multilayer shape by moving the substrate up and down through the surface of the water and the hybrid thin film is fired at a high temperature to manufacture the objective TiO<sub>2</sub> ultrathin film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-241130

(P2002-241130A)

(43) 公開日 平成14年 8 月28日 (2002. 8. 28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 1 G 23/053		C 0 1 G 23/053	4 G 0 4 7
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 G 0 6 9
37/02	3 0 1	37/02	3 0 1 M

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-33319(P2001-33319)

(22) 出願日 平成13年 2 月 9 日 (2001. 2. 9)

(71) 出願人 000004097

日本原子力研究所

東京都千代田区内幸町 2 丁目 2 番 2 号

(72) 発明者 八巻 徹也

群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力  
研究所高崎研究所内

(72) 発明者 宮下 敦巳

群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力  
研究所高崎研究所内

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外 5 名)

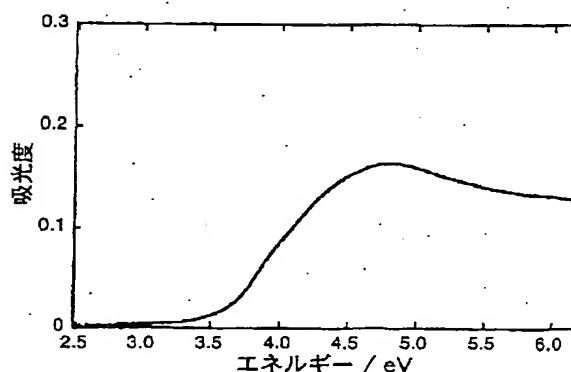
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化チタン超薄膜の作製法

## (57) 【要約】

【課題】 チタン酸-有機層状ハイブリッド薄膜からの  $\text{TiO}_2$  超薄膜の作製法であり、顔料、塗料、化粧品、またはナイロン等の樹脂や白色紙等への添加材、さらに光触媒等の光機能性材料として有用な  $\text{TiO}_2$  をナノ～サブナノメートルレベルに膜厚制御された超薄膜として作製する方法である。

【解決方法】 チタン酸シートと有機アンモニウム分子を水面上で錯形成させた後、疎水性基板をその水面を通して下降、上昇させることにより、基板上にチタン酸-有機層状ハイブリッド薄膜を単層あるいは多層で形成し、それを高温で焼成することによって  $\text{TiO}_2$  超薄膜を作製する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 膜厚をナノ～サブナノメートルレベルで制御できる酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 超薄膜の作製法。

【請求項2】 チタン酸-有機層状ハイブリッド薄膜を単層あるいは多層で製造し、それを高温で焼成することを特徴とする請求項1に記載の作製法。

【請求項3】 チタン酸-有機層状ハイブリッド薄膜は、サブナノメートルサイズのチタン酸シートと有機アンモニウム分子を水面上で錯形成させた後、疎水性基板をその水面を通して下降、上昇させ、その基板の上に、チタン酸シートと有機アンモニウム分子が交互に積層した状態の層状構造体を形成させるラングミュア-プロジェット法を利用することによって固体基板上に累積されることを特徴とする請求項1に記載の作製法。

【請求項4】 チタン酸シートは、液媒体中において層状化合物  $\text{H}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $x=0.60\sim0.75$ ) の粉末結晶を剥離分散させることによって得られた異方性形状のコロイド粒子であることを特徴とする請求項1に記載の作製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、 $\text{TiO}_2$ 超薄膜の作製法に関するものである。さらに詳しくは、顔料、塗料、化粧品、またはナイロン等の樹脂や白色紙等への添加材、さらに光触媒等の光機能性材料として有用な  $\text{TiO}_2$  をナノ～サブナノメートルレベルに膜厚制御された超薄膜として作製する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 疎水基と親水基を持つ両親媒性の有機分子を気水界面で配列させ、それを累積したラングミュア-プロジェット膜（以下LB膜）に対しては、その電子機能性薄膜への高い応用性から、製造技術の開発研究が世界中で行われている。この薄膜作製手法（以下LB法）を用いると、2次元平面内と垂直方向における分子間相互の距離および配向を制御した、極めて薄い層状分子組織体を形成することができる。そして最近では、このような有機積層膜を無機酸化物薄膜の作製プロセスに適用する試みがLB法の新たな応用分野として注目を集めている。その概要は、長鎖脂肪酸の金属塩から成るLB膜を作製し、これを焼成することによって金属酸化物の超薄膜を得るというものである。

【0003】  $\text{TiO}_2$  も類似の手法で薄膜化できることが知られている。その手法の一つは、チタンイオン（実際には  $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$  など）と長鎖のアルキルアミンで錯形成させ、そのLB累積膜を焼成するというものである。もう一つは、チタンアルコキシドの加水分解・重縮合反応を気水界面で行い（2次元ゾルーゲル反応）、水面上にできた島状の浮遊重縮合物を圧縮してLB累積した後、得られたゲル膜に熱処理を施すというものである。しかしながら、両手法により製造される  $\text{TiO}_2$  超薄膜は、粒径分布の大きい等方性球形の微粒子からなっており、一部にアモルファス成分を含んでいる。そのため、現状ではセラミックス材料としての応用性に乏しい。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上のとおりの事情を鑑みてなされており、従来のLB法を用いた  $\text{TiO}_2$  超薄膜の作製法の限界を克服するものである。本発明の課題は、従来のものとは異なり、異方性形状の良質な微結晶から形成される  $\text{TiO}_2$  超薄膜を作製する方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の課題を解決するものとして、チタン酸-有機層状ハイブリッド薄膜を単層あるいは多層で製造し、それを高温で焼成することを特徴とする  $\text{TiO}_2$  超薄膜の作製法を提供する。また、本発明で作製される  $\text{TiO}_2$  超薄膜は、ナノ～サブナノメートルレベルで膜厚制御がなされたものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の課題を解決するものとして、チタン酸-有機層状ハイブリッド薄膜を単層あるいは多層で製造し、それを高温で焼成することを特徴とする  $\text{TiO}_2$  超薄膜の作製法を提供する。また、本発明で作製される  $\text{TiO}_2$  超薄膜は、ナノ～サブナノメートルレベルで膜厚制御がなされたものである。

【0006】 詳しくは、厚さが1nm以下のチタン酸シートと有機アンモニウム分子を水面上で錯形成させた後、それをLB法によって基板上に累積したチタン酸-有機層状ハイブリッド薄膜を利用することから成る作製法をその態様としている。

【0007】 さらに詳しく説明すると、このチタン酸-有機層状ハイブリッド薄膜は、本出願人が先に出願した（特願2000-295963号）結晶性酸化チタン単分子膜をそのままの状態種々の固体基板上に付着させたものである。すなわち、薄膜を構成するチタン酸シートは、液媒体中において層状チタン酸  $\text{H}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $x=0.60\sim0.75$ ) の粉末結晶を厚さ1nm以下、横幅約1μmまで剥離分散させることによって得られた異方性形状のコロイド粒子である。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 本発明においては、図1に示すとおり、チタン酸シートと有機アンモニウム分子が水面上で形成した錯体をLB法によって基板上に累積し、得られたチタン酸-有機層状ハイブリッド薄膜を高温で焼成することによって  $\text{TiO}_2$  超薄膜を製造する。

【0009】 本発明の特徴的な点は、層状チタン酸を層間剥離させた2次元的なチタン酸シートを、前駆物質となるハイブリッド薄膜の作製に利用するところにある。このような微結晶は、シート状としての2次元の広がりを持つという点で、従来の光機能性材料としての  $\text{TiO}_2$  微粒子とは異なるものである。

【0010】 微結晶の製造方法としては、例えば、層状チタン酸類に液媒体中で塩基性物質などを作用させて単一層まで剥離するというものがある。この手法は、さまざまな層状チタン酸系に適用可能であるが、本発明ではレビドクロサイト型チタン酸  $\text{H}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

( $x=0.60\sim0.75$ )を出発物質として用いる。  
 [0011]図1(1)に示されるように、 $H_xTi_{1-x}O_3 \cdot H_2O$ を水酸化テトラブチルアンモニウム  
 ( $(C_4H_9)_4NOH$ )水溶液に加え激しく攪拌する  
 と、層状構造がその基本単位である層1枚1枚にまで剥  
 離し、水中に分散する。この場合には、 $Ti_{1-x}O_3 \cdot x-$   
 ( $x=0.60\sim0.75$ )のシート状微結晶(厚さ  
 0.75nm、横幅1 $\mu m$ 程度)が懸濁した半透明～乳  
 白色のゾルが得られる。

[0012]図1(2)に示されるように、このゾルを  
 LB膜作製装置のトラフに満たし、それを20℃に保ち  
 ながら水面上に有機アンモニウムの溶液を滴下し展開す  
 る。有機アンモニウム分子の種類は限定されないが、好  
 ましくはハロゲンイオンを対イオンとした長鎖のテトラ  
 アルキルアンモニウムなどが試料調製の容易さや錯形成  
 能の高さなどの点から優れている。例えば、ジオクタデ  
 シルジメチルアンモニウムブロマイド( $(C_{16}H_{33})_4NBr$ )、  
 ( $CH_3$ )<sub>3</sub>NBrが挙げられる。

[0013]水面上に展開された有機陽イオンのアンモ  
 ニウム分子は、下相水内に存在する負に帯電したチタン  
 酸シートと錯形成し、安定な単分子膜を構築する。図1  
 (3)に示されるように、このチタン酸-有機アンモニ  
 ウムハイブリッド単分子膜を圧縮し(好ましい表面圧は  
 30mN m<sup>-1</sup>~40mN m<sup>-1</sup>)、LB法によって単層  
 あるいは多層に累積する。表面圧( $\pi$ )と分子占有面積  
 (A)の測定( $\pi$ -Aカーブ)から、この表面圧ではチ  
 タン酸シートが面を水面に平行にして隙間なく配列し、  
 緻密な単分子膜が形成されていると考えられる。

[0014]効率の高い累積のためには、疎水性基板を  
 用いるのが好ましい。例えば、トリメチルクロロシラン  
 など表面を疎水化したガラスやフッ化カルシウム、シリ  
 コン、雲母、金属蒸着基板など、目的や用途に応じて  
 種々のものが用いられる。

[0015]有機アンモニウムにジオクタデシルジメチ  
 ルアンモニウムを用いた場合、最初の基板浸漬時には、  
 基板の下降時、上昇時とも定量的な高い累積(すなわち  
 累積比~1のY型累積)が可能である。これによって、  
 チタン酸シートが向かい合った2つの有機アンモニウム  
 分子に挟まれた層状構造体得られる。

[0016]また、図1(4)に示されるように、2回  
 目以降の浸漬時は、基板の上昇時のみで累積が認められ  
 る(Z型累積)。基板浸漬の繰り返により、チタン酸  
 シートの1枚と有機アンモニウム分子が交互に積層され  
 た多層膜が作製可能である。

[0017]上記のチタン酸-有機層状ハイブリッド薄  
 膜を高温で焼成することによって、図1(5)に示され  
 るような $TiO_2$ 超薄膜を基板上に製造する。この前駆  
 物質としての固体薄膜は有機アンモニウム分子を含んで  
 いるので、500℃以上に加熱する必要があり、実際には  
 700℃前後が好ましい。結晶相の熱力学的安定性が

ら、この場合にはアナターゼ型、それ以上の温度で加熱  
 するとルチル型の結晶構造を持った $TiO_2$ が優先的に  
 生成すると考えられる。

[0018]焼成により得られる $TiO_2$ の源は、言う  
 までもなく、層状ハイブリッド薄膜を形成するチタン酸  
 シートである。この微結晶は組成の明確な高結晶性の層  
 状結晶を単一層にまで剥離するという操作によって得ら  
 れるので、結晶性、組成がしっかりしているうえに、厚  
 みはサブナノメートルで一定のものであるという特徴が  
 ある。

[0019]この特徴を反映して、製造される $TiO_2$   
 超薄膜は、図2に見られるような紫外域に大きくシフト  
 した吸収スペクトルを示す。すなわち、 $TiO_2$ のバン  
 ドギャップは、アナターゼ型、ルチル型構造で、それぞ  
 れ3.18eV、3.03eVであることが知られており、  
 図2より見積もられるバンドギャップ3.50eV  
 はそれらから0.3eV以上高エネルギーシフトしてい  
 る。このシフトは半導体が微細化され励起子が閉じ込め  
 られたことに起因する量子サイズ効果に基づく結果と考  
 えられる。

[0020]すなわち、これは、 $TiO_2$ 超薄膜が量子  
 閉じ込め効果を示す微細な結晶子から成っていることを  
 明確に示すものである。本発明における $TiO_2$ 超薄膜  
 の作製法では、上記の特徴を有するチタン酸シートを原  
 料として、熱処理時にそれが再凝集、結晶化する。この  
 点では、等方的球状の微粒子から成る従来のものとは大  
 きく異なった、新しいタイプの超薄膜といえることができ  
 る。

[0021]さらに、薄膜の吸光度から実験的に求めた  
 $TiO_2$ の膜厚は、ハイブリッド薄膜の累積数、すなわ  
 ち積層されるチタン酸シートの数に依存しており、最小  
 で0.8~1.2nm単位の制御が可能であることも明  
 らかになっている。

[0022]以下、実施例を示して、さらに詳しく本発  
 明の超薄膜の作製法について説明するが、これらは本発  
 明を限定するものではない。

#### [0023]

【実施例1】 $H_xTi_{1-x}O_3 \cdot H_2O$ 粉末0.4gを濃  
 度0.0825mol dm<sup>-3</sup>の水酸化テトラブチルア  
 ンモニウム( $(C_4H_9)_4NOH$ )水溶液100ミリリ  
 ットルに加え激しく攪拌することによって、チタン酸シ  
 ートが分散したヒドロゾルを得た。これをチタン酸ベ  
 ースで溶液1リットル当たり0.01gになるように希釈  
 し、LB膜作製装置のトラフに満たした。その水面上に  
 ジオクタデシルジメチルアンモニウムブロマイドのクロ  
 ロホルム溶液(濃度1.6 $\times 10^{-3}$ mol dm<sup>-3</sup>)を  
 0.03ミリリットル展開した後、温度を20℃に保  
 ったまま単分子膜を40mN m<sup>-1</sup>に圧縮した。トリメチ  
 ルクロロシランで表面を疎水化した石英ガラス基板を水  
 面に対し垂直に浸漬させることによって、水面上のチタ

ン酸-有機アンモニウムハイブリッド単分子膜を基板上に累積した。

【0024】4回の基板浸漬で得られたハイブリッド薄膜を700℃で1時間焼成することによってTiO<sub>2</sub>超薄膜を作製した。その薄膜の吸収スペクトルを図2に示す。スペクトルの吸収端より見積もった試料のバンドギャップは3.50 eVであり、バルクTiO<sub>2</sub>（アナターゼ構造）の3.18 eVから高エネルギー側に大きくシフトした。これより、製造されたTiO<sub>2</sub>超薄膜が量子サイズ効果を示すほど微小な結晶子から成っていることを確認できた。

【0025】

【実施例2】実施例1と同様な条件でTiO<sub>2</sub>超薄膜を作製し、試料の250 nmにおける吸光度から、その厚さを見積もった。ハイブリッド薄膜作製のための基板浸漬回数と膜厚の関係を図3に示す。これより、膜厚は浸漬回数にはほぼ比例して12 nm程度まで増大することが明らかになった。本発明の薄膜の製造方法では、チタン酸シートの累積数を変えることで最小0.8~1.2 nmの膜厚制御が可能であることも確認できた。

【0026】

【発明の効果】以上詳しく説明したとおり、本発明により、従来におけるLB法を用いたTiO<sub>2</sub>超薄膜の作製法の限界を克服して、異方性形状の良質な微結晶から形成された超薄膜が誘導される。このTiO<sub>2</sub>超薄膜の作製法においては、前駆物質となるハイブリッド薄膜の累積数を変えることで膜厚をナノ～サブナノメートルレベ

＊ルに制御することが可能である。従来の技術ではこのような精密な膜厚制御は至難の技であり、TiO<sub>2</sub>の特徴を活かしたコーティング材料を作製する新手法として期待される。

【0027】またこのものは、特に光触媒材料としての応用が期待される。TiO<sub>2</sub>半導体は光を吸収して正孔と伝導電子を生じ強力な酸化・還元力を発現する。最近ではクリーンエネルギー、環境浄化といった観点から、水から水素、酸素ガスを発生させたり、有害物や悪臭の分解さらには殺菌に利用することを目指した研究が活発に進められている。一般に、触媒反応活性はアナターゼ構造の方が大きいことが知られており、本発明で製造されるTiO<sub>2</sub>超薄膜には期待が大きい。

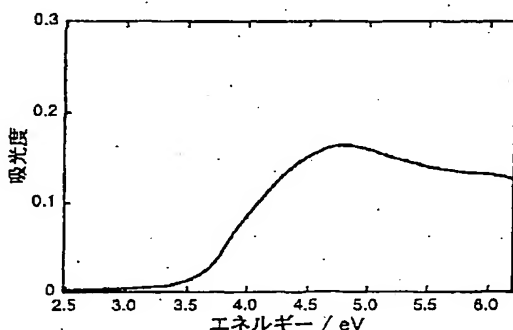
【図面の簡単な説明】

【図1】チタン酸-有機層状ハイブリッド薄膜を利用したTiO<sub>2</sub>超薄膜の製造プロセスを示す概念図である。(1)が層状チタン酸の剥離分散したゾルの作製、(2)がチタン酸シートと有機アンモニウム分子の錯形成、(3)がチタン酸-有機ハイブリッド単分子膜の圧縮、(4)がLB膜累積、(5)が焼成によるTiO<sub>2</sub>超薄膜の形成を表す。

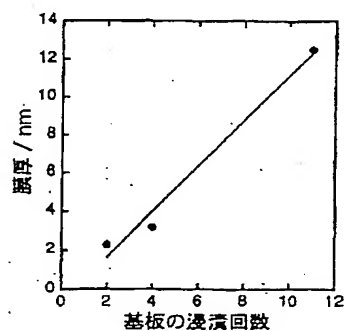
【図2】4回の基板浸漬で得たチタン酸-有機層状ハイブリッド薄膜を700℃で1時間焼成することによって作製されたTiO<sub>2</sub>超薄膜の吸収スペクトルを示す。

【図3】ハイブリッド薄膜作製における基板浸漬の回数と得られたTiO<sub>2</sub>超薄膜の膜厚との関係を示す。

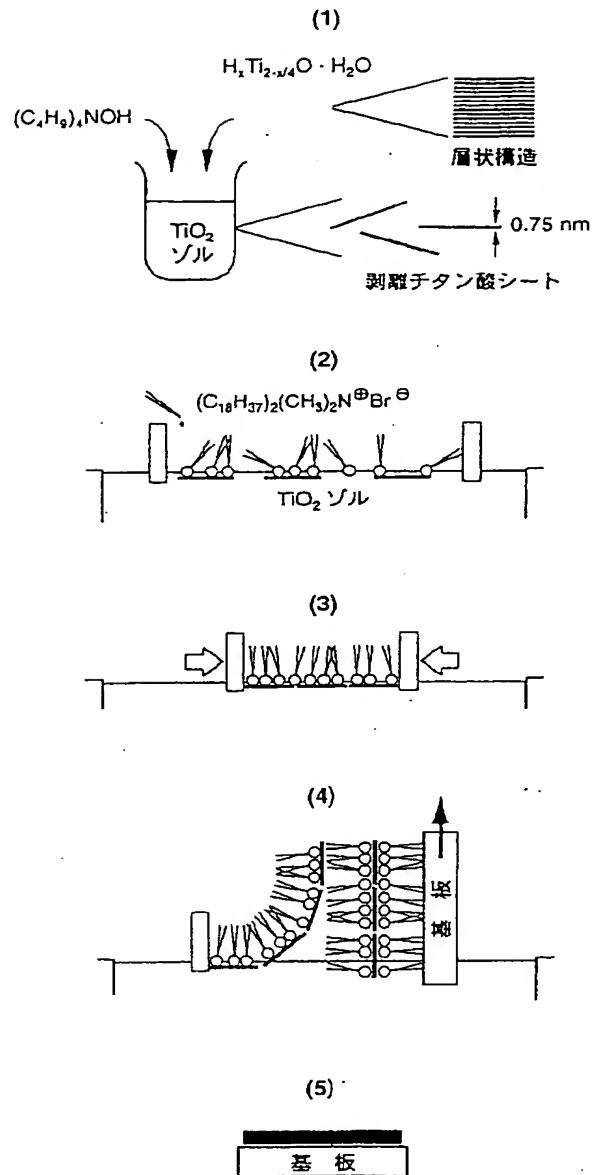
【図2】



【図3】



〔図1〕



フロントページの続き

(72)発明者 篠原 竜児  
東京都文京区本郷7-3-1 東京大学大  
学院工学系研究科内  
(72)発明者 浅井 圭介  
東京都文京区本郷7-3-1 東京大学大  
学院工学系研究科内

Fターム(参考) 4G047 CA02 CB05 CC01 CC03 CD02  
4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B  
BA37 BA48A B804C BC50C  
BE17C DA05 EA07 EB15X  
EB15Y EC22Y EE06 FA01  
FA03 FB30 FB80 FC02